

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-090533
 (43)Date of publication of application : 21.04.1988

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
 C08G 73/10
 C08G 73/14
 // B01D 53/22
 C01B 3/50

(21)Application number : 61-237775

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 06.10.1986

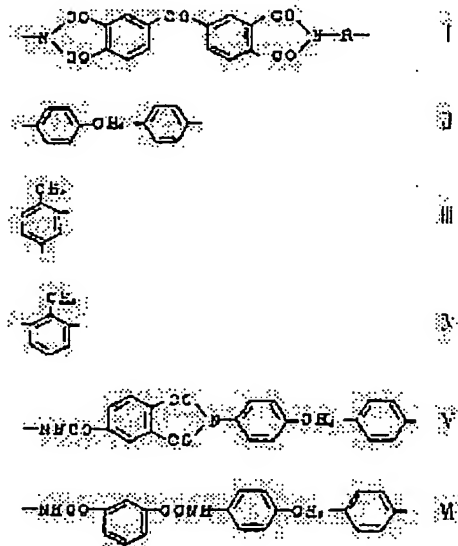
(72)Inventor : YANAGA YUKIO
 HAYASHI ASAJI
 SAKAI SHIZUE
 IMANARA TOORU

(54) SEPARATION OF HYDROGEN

(57)Abstract:

PURPOSE: To accomplish separation of hydrogen in an advantageous manner from a gas by using a membrane made up of a material of asymmetrical structure consisting mainly of specific copolyamide-imide which is highly heat-resistant and capable of forming such as spinning at room temperature.

CONSTITUTION: The objective separation of hydrogen from a gas can be accomplished by using a membrane made up of a material of asymmetrical structure consisting mainly of (A) a copolyimide of formula I (in this formula I, 10W30mol% of R being of formula II and the rest of R of formula III or IV) and/or (B) a copolyamide-imide constituted of (i) 90W70mol% recurring unit of formula V and (ii) 10W30mol% of recurring unit of formula VI. The copolymer A can be prepared by reaction of a mixture of 3,4,3',4'-benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride, tolylene diisocyanate and methylenebisphenol isocyanate; whereas, the copolymer B by reaction of a mixture of 4,4'-methylenebisphenol isocyanate, trimellitic anhydride and isophthalic acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-90533

⑫ Int. Cl.⁴

C 08 G 73/10

識別記号

1 0 1
N T F
N T J

庁内整理番号

A-8016-4J
A-8016-4J
H-8314-4D
7918-4G

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月21日

// B 01 D 73/14
C 01 B 53/22
C 01 B 3/50

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 水素の分離方法

⑮ 特 願 昭61-237775

⑯ 出 願 昭61(1986)10月6日

⑰ 発 明 者 弥 永 幸 雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式
会社総合研究所内
⑰ 発 明 者 林 浅 次 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式
会社総合研究所内
⑰ 発 明 者 酒 井 静 枝 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式
会社総合研究所内
⑰ 発 明 者 今 奈 良 徹 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式
会社総合研究所内
⑰ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑰ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

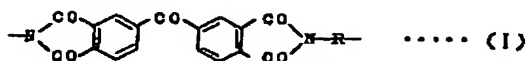
明 細 書

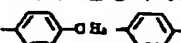
1 発明の名称

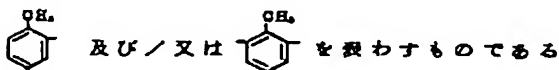
水素の分離方法

2 特許請求の範囲

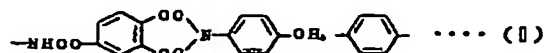
(1) 一般式 (I)



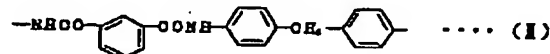
の繰り返し単位で表わされる構造を有するコ
ポリイミドであつて、上記繰り返し単位の
10~30モル分はRが 
を有するものであり、上記繰り返し単位の70
~70モル分はRが、



コポリイミド、及び/又は繰り返し単位の
70~70モル分が式 (II)



で表わされる構造を有し、かつ繰り返し単位
の10~30モル分が式 (II)



で表わされる構造を有するコポリアミドイミ
ドを主たる構成材料とする非対称構造の膜を
用いて気体から水素を分離することを特徴と
する水素の分離方法。

(2) 水素以外の気体の主たる成分がパラフィン
系炭化水素、オレフィン系炭化水素又はこれ
らの混合物であることを特徴とする特許請求
の範囲第1項に記載の分離方法。

発明の詳細を説明

〔産業上と利用分野〕

本発明は、J、K、L、P、ベンゾフェノンテトラ
カルボン酸二無水物をトリレンジイソシアネー
ト及びメチレンビスフェニルイソシアネートの
混合物と反応させて得られた芳香族コポリイミ
ド及び/又は、P、P'-メチレンビスフェニルイ
ソシアネートをトリメリット酸無水物及びイン

フタル酸の混合物と反応させて得られた芳香族コポリアミドイミドを主たる構成材料とする非対称構造の膜を用いて気体から水素を分離する水素の分離方法に関するものである。

〔従来の技術およびその問題点〕

気体から水素を分離することは工業的に重要であり、例えば、0.化学における水素と一酸化炭素の分離、アンモニア合成における水素の回収等に関連して広く行われている。

これらの分離を膜を用いて行うものとしては例えばポリスルホンの非対称構造中空糸の表面に約1μmの厚さでシリコンをコーティングした複合膜（モンサント社ブリズムセベレタ）が知られているが、使用可能温度が0～70℃と言われており、十分なものとは言えない。

また、ビスフェニルエーテル系芳香族ポリイミドの非対称構造中空糸（宇部興産社製）も知られているが、紡糸に際してベラクロルフェノール等のクロル系溶媒を使用しており、室温より高い温度で紡糸を行うことが必要であ

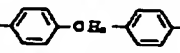
り、取扱いのむずかしさから必ずしも有利なものとは言えない。

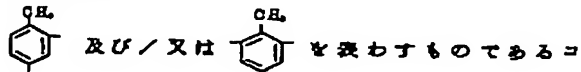
〔問題点を解決するための手段〕


本発明者等は、このような事情に鑑みて、耐熱性が高く、しかも室温で紡糸等の成形が可能な素材を用いた水素の分離方法について鋭意検討を行った結果、3,4,5,6-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物をトリレンジイソシアネート及びメタレンジビスフェニルイソシアネートの混合物と反応させて得られた芳香族コポリイミド及び/又は、4,4'-メタレンジビスフェニルイソシアネートをトリメリット酸無水物およびイソフタル酸の混合物と反応させて得られた耐熱性が高くしかも室温で可溶な芳香族コポリアミドイミドを主たる構成材料とする非対称構造の膜を用いることにより、有利に気体から水素を分離できることを見出し、本発明に到達した。

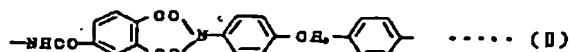
すなわち、本発明の要旨は一般式(1)



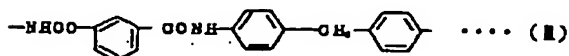
の繰り返し単位で表わされる構造を有するコポリイミドであつて、上記繰り返し単位の10～30モル分はRが  を表わすものであり、上記繰り返し単位の70～90モル分はRが、



及び/又は  を表わすものであるコポリイミド、及び/又は繰り返し単位の70～90モル分が式(II)



で表わされる構造を有し、かつ繰り返し単位の10～30モル分が式(III)

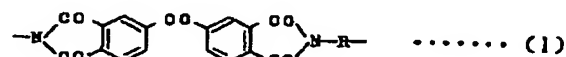


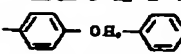
で表わされる構造を有するコポリアミドイミドを主たる構成材料とする非対称構造の膜を用い

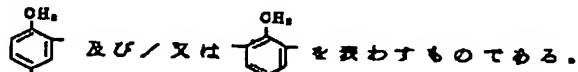
て気体から水素を分離することを特徴とする水素の分離方法に存する。

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明において使用される芳香族コポリイミドは一般式(1)



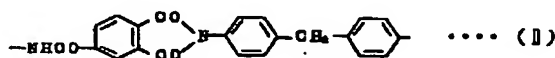
の繰り返し単位の存在を特徴とするコポリイミドであり、ここで上記繰り返し単位の10～30モル分はRが  を表わすものであり、上記繰り返し単位の70～90モル分はRが



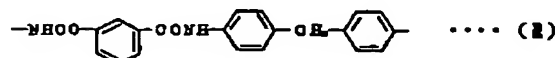
このコポリイミドは例えばUSP 3,705,438号に記載されているように3,4,5,6-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物を適当なモル比の4,4'-メタレンジビスフェニルイソシアネート(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)

およびトリレンジンシアネート（2,4-異性体、2,6-異性体、あるいはそれらの混合物）とともに極性溶媒の存在下で反応させることにより容易に得ることができる。

また、本発明において使用される芳香族コポリアミドイミドは繰り返し単位の70～90モル%が式(1)



で表わされる構造を有し、かつ繰り返し単位の30～10モル%が式(2)



で表わされる構造を有するコポリアミドイミドである。このコポリアミドイミドは米国特許第3,729,691号に教示の方法により容易に製造される。このようなコポリアミドイミドは、前記特許に記載の操作を用いて約70モル%から約90モル%対約30モル%から約10モル%

上述の重合に使用する極性有機溶媒の分量はすべての反応体が最初に溶解するのに少なくとも十分なものであることが好ましい。溶媒の使用量は求めるコポリイミド、又はコポリアミドイミドの粘度によつて調節されるものであり、コポリイミド、又はコポリアミドイミドの重量%はそれほど重要でないが、通常約3重量%から約5重量%までが好ましい。

本発明で用いられるコポリイミド又はコポリアミドイミドの対数粘度(η_{inh})は0.1 dl/g以上、より好ましくは0.3～4 dl/g（ γ -メチルピロリドン中、0.5%、30℃で測定）の範囲から選ばれる。

上記コポリイミド、及び/又はコポリアミドイミドを用いた非対称構造の膜とは、膜の断面方向に不均質な構造を有している膜のことであり、例えば表面に緻密で薄いスキャン層、その下部に多孔化したスポンジ層が存在しているものであつて、これらが同一素材で一体に形成されているものが挙げられる。スポンジ層の中に指

の割合のトリメリフト酸無水物とインフタル酸の混合物とほぼ等量の100モル%割合の γ -メチレンビスフエニルイソシアネートの反応から容易に得ることができる。

コポリイミド又はコポリアミドイミドの重合およびこれらを溶解させるのに用いられる溶媒は、極性有機溶媒でありジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 γ -メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、ピリジンなどが例示されるが、特に限定されるものではない。また、これらを混合して使用してもかまわない。本発明においてコポリイミドに対しては、好ましくはジメチルホルムアミド及び γ -メチルピロリドンが用いられ、より好ましくはジメチルホルムアミドが用いられる。コポリアミドイミドに対しては好ましくはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 γ -メチルピロリドンが用いられ、より好ましくはジメチルホルムアミドが用いられる。

状構造の空孔が形成されているものでもよい。

このような非対称構造の膜では分離機能を有する部分はスキャン層の部分である。多孔層は、分離機能を有していないが、薄くて機械的強度の不十分なスキャン層を支持するものである。非対称構造でない、いわゆる均質膜では、薄膜化するに従つてピンホール等の欠陥が発生しやすくなるため、実用的レベルの透過速度を有する膜を形成することは困難であり、有利とは言えない。

膜の形状としては、シート状、スパイラル状、管状、中空糸状等各種のものが採用できるが、中空糸状の隔壁は単位容積当りの有効膜面積を大きくすることができ、また中空糸の外周側から加圧する場合に、管壁の厚さが小さい側に高圧に対する機械的強度が高い等の利点が見られる。

このような隔壁の製造法としては、先に述べたコポリイミド及び/又はコポリアミドイミドとその重合溶媒である極性有機溶媒とのドーブ

液を、ガラス板等の平板の上にキャストする方法、ロールコートする方法、スピンコートする方法あるいは、表面積を大きくするために通常採用されている中空糸にする方法等の公知の方法によつて行うことができる。

また、適当な多孔質（多孔質中空糸を含む）の裏打材上に流延して、膜に対して支持体をさらに設けることもできる。この多孔質支持体としては膜に対する透過ガスの通過を阻止せず、かつ膜材料、溶媒、凝固液に侵されないような任意の不活性多孔質材料を用いることができる。

この種の支持体の典型的なものとしては金属メッシュ、多孔質セラミックス、焼結ガラス、多孔質ガラス、焼結金属、紙、多孔質非溶解性プラスチック等が好適に用いられ、たとえばレーヨンのような不織布、アスベスト、多孔質ポリイミドなどが挙げられる。これらの材料は分離に関与せず単に膜用の支持体として作用するのみである。ドープ液の薄膜の厚さは通常1μ以下であることが好ましい。

凝固液の温度は0～100℃、好ましくは0～50℃の範囲が好適に用いられる。

液状、あるいは溶媒の一部を蒸発させた薄膜を凝固する方法は公知のどのような方法であつてもよい。例えば、薄膜をその薄膜を形成されている基材とともに前記凝固液中に浸漬する方法、又は中空糸の薄膜のみで凝固液中に浸漬する方法等が挙げられる。

凝固した膜は風乾又はアルコール類・炭化水素類に浸漬し、溶媒、凝固液を低濃度にしておくことが好ましい。

次にコポリイミド膜の場合は50～600℃、好ましくは100～350℃の範囲、コポリアミドイミド膜の場合は50～350℃、好ましくは100～300℃の範囲で加熱乾燥して溶媒及び含浸した凝固液等を除去するが、その方法としては、例えば、常温よりしだいに温度を上升させていつてもよいし、各温度範囲内で複数段階で温度上昇させてもよい。あまり急速に加熱乾燥を行うと発泡が生じたりして好ま

しくない。薄膜が形成されたら、直ちに凝固液中に浸漬させるが、この場合、薄膜を形成しながら、又は薄膜形成後、50～150℃、好ましくは60～120℃の大気中で2～300秒間、好ましくは10～180秒間、さらに好ましくは30～120秒間加熱して薄膜中の溶媒の一部を蒸発除去してから凝固させてもよい。また上記の範囲で熱風を吹きつけてもよい。これにより、非対称膜の製造中の後面緻密層の厚みを変えることができ、得られる膜の分離性能を容易にコントロールすることが可能である。

凝固液としてはドープ液との相溶性が良好なものであつて、コポリイミド又はコポリアミドイミドとの溶解性が低いもの（貧溶媒）の中から適宜選ぶことができる。例えば、水、プロパノール等の低級アルコール類、アセトン等のケトン類、エチレングリコール等のエーテル類、トルエン等の芳香族類あるいはこれらの混合液等が挙げられるが、経済性、公害等の問題から水が好適に用いられる。

しくない。

前述の凝固した膜の加熱乾燥温度、時間及び凝固膜厚は溶媒の種類、凝固した膜中の蒸発成分などによつて変わるものであるので各具体例で適宜決めればよい。

上記の加熱、乾燥を行わない膜においても、分離膜として使用することは可能であるが、上記の加熱、乾燥を行うことにより、各種ガスの分離性能及び引張り強度、引張り破断伸度等の機械強度が格段に改善される。

この発明の方法ではドープ液中のコポリイミド又はコポリアミドイミドの濃度、溶媒の種類、溶媒の組合せ、膨潤剤の添加、蒸発条件、凝固剤の種類及び凝固条件等により気孔率や孔の形状、緻密層の厚みを容易にかえることが出来る。しかし、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の極性有機溶媒に常温で溶解しているコポリイミド又はコポリアミドイミドは膨潤剤の添加なしでも水等の凝固剤中にて容易に多孔質構造が得

られるため特に膨潤剤を添加しなくてもよい。

コポリイミド及び／又はコポリアミドイミド分離膜の厚さは約1〜300μ、より典型的には30μ〜100μの全体的厚さが好ましい。

本発明で気体とは、物質の種類に制限はなく例えば、酸素、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン、フッ素塩素、臭素、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素、アンモニア、二酸化イオウ、硫化水素、塩化水素、パラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素及びこれらの混合物等が挙げられる。

パラフィン系炭化水素は、飽和鎖式炭化水素アルカンまたはメタン系炭化水素とも呼ばれ、炭素数が1のメタン、2のエタン、3のプロパン、4のブタン、5のペンタン、6のヘキサン、7のヘプタン、8のオクタン等が好ましく挙げられる。炭素数が9以上では直鎖のノルマル炭化水素のほか枝鎖をもつ異性体も含まれる。

オレフィン系炭化水素は、二重結合をひとつ

用し樹脂物濃度は2/重量%であつた。

このものを攪拌器にかけて2.5重量%のコポリイミド溶液を得た。

このコポリイミドは30℃において対数粘度(η_{inh}) (ジメチルホルムアミド中0.5%) 0.648/gを有していた。

製造参考例1

予備乾燥した10gの反応器に61.452g (3.30モル)のトリメリフト酸無水物及び132.90g (0.80モル)のイソフタル酸を投入した。この反応器は温度計、凝縮器、攪拌機及び窒素入口を備えていた。

3gの乾燥したびん中に1000.96g (9.0モル)の*o*,*p*-メチレンビスフェニルイソシアネート(以下MDIと略称)をはかり取り、次いで93.94gの*N*-メチルピロリドン(以下NMPと略称)をはかり取つてMDIを溶解した。このMDI溶液を反応器に加え、次いでMDIをはかり取つたびんをすぐために363.04gのNMPを加えた。

有し、不飽和鎖式炭化水素、アルケンまたはエチレン系炭化水素とも呼ばれ、炭素数が2のエチレン、3のプロピレン、4のブチレン、5のペンテン等が好ましく挙げられる。

本発明による水素の分離は、上記膜を使用し気体分離膜を用いて分離する常法によりおこなう。

〔実施例〕

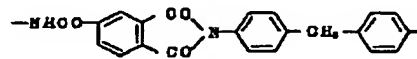
以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

製造参考例1

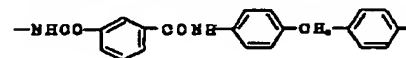
米国特許第3708938号の実施例9に述べられている手順を使用し、*p*,*p*,*p*-トリフェニルメチル炭酸無水物と50モル%のトリレンジイソシアネート(3,4-異性体約80モル%と2,6-異性体約20モル%の混合物)及び30モル%の*o*,*p*-ジフェニルメタンジイソシアネートを含む混合物より共重合ポリイミドを重合した。

重合溶媒は*N*,*N*-ジメチルホルムアミドを使

43 rpmの攪拌速度および窒素雰囲気の下でこの溶液を3時間40分にわたつて33℃から170℃まで加熱しさらに1時間55分169℃〜171℃に加熱した。このようにして繰り返し単位約80モル%が



の構造を有し繰り返し単位約20モル%が



の構造を有するランダムコポリアミドイミドのNMPの2.5重量%溶液が得られた。

このコポリアミドイミドの30℃における対数粘度(η_{inh}) (*N*-メチルピロリドン中、0.5%)は0.60348/gであつた。

この溶液をメタノール中に加え、ポリマーを析出させた後、130℃で3時間乾燥し、コポリアミドイミド粉末を得た。得られたコポリアミドイミド粉末を*N*,*N*-ジメチルホルムアミド

にて溶解し、17重量%の溶液とした。

実施例1

製造参考例1で得たコポリイミド溶液をN,N-ジメチルホルムアミドで希釈し17重量%のコポリイミド溶液を調整し、1μmのミリポアフィルターによりろ過精製した。このドープ液を室温でガラス板上に流延し、ドクターナイフで均一な厚さ(10mil、1mil=25.4μm)の薄膜を形成し、直ちに20℃の水の中にガラス板ごと浸漬した。10分間放置後、剥離した膜を金属枠に固定し20℃の水の中で30分間放置した。さらに室温で約1時間放置後200℃、30分間加熱、乾燥し、溶媒を除去して約40μmの厚さのコポリイミド膜を製造した。このコポリイミド膜を用いてガス透過性能を測定したところ、表1の結果を得た。

表 1

気体の種類	気体の透過速度 ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	水素透過速度と 各気体透過速度の比
水 素	5.6×10^{-5}	—
窒 素	1.1×10^{-5}	7.8
酸素	1.3×10^{-5}	3.7
二酸化炭素	3.7×10^{-5}	1.6
一酸化炭素	1.3×10^{-5}	6.9
エチレン	4.2×10^{-5}	1.39
プロピレン	2.1×10^{-5}	9.01
メタン	1.3×10^{-5}	6.6

実施例2

製造参考例2で得たコポリアミドイミド溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコポリアミドイミド膜を製造し、ガス透過性能を測定したところ、水素の透過速度は $3.2 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、窒素の透過速度は $9.0 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であり、水素の透過速度と窒素の透過速度の比は3.5であつた。

実施例3

製造参考例1に従つてコポリイミド溶液を製造した。

中空糸製造用ノズルから上記コポリイミド溶液を一定流量で押出し、同時に芯液として水とジメチルホルムアミドを10/30(重量比)の割合で混合した液を一定流量で押出した。形成された中空糸状体を3cmのエアギャップをとつて水からなる凝固浴中へ導き、10秒間浸漬したのち一定速度6m/分で巻き取つた。このあと水中に3分間浸漬し、一昼夜風乾した。さらにこのあと、中空糸の両端を金属枠に固定し、

230℃で30分間熱処理を行つた。この中空糸を用いて水素55mol%、エチレン45mol%からなる混合ガスの透過テストを行つた。高圧側1kg/cm²、低圧側は大気圧開放。温度は23℃。高圧側、低圧側、それぞれのガス組成は、ガスクロマトグラフにより測定した。

透過テストの結果は、水素透過速度 $2.4 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、エチレン透過速度 $5.3 \times 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であり、水素透過速度とエチレン透過速度の比は2.2であつた。

〔発明の効果〕

本願発明によると、耐熱性が高く、室温で紡糸等の成形が可能な素材を用いて、気体から有利に水素を分離できるため、工業的に有用である。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁護士 長谷川 一

(ほか1名)